

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-158943  
(P2001-158943A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z 4 K 0 4 2
C 2 1 D 9/00		C 2 1 D 9/00	B
C 2 2 C 38/58		C 2 2 C 38/58	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-341909

(22)出願日 平成11年12月1日(1999.12.1)

(71)出願人 000003713  
大同特殊鋼株式会社  
愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号  
(72)発明者 植田 茂紀  
愛知県東海市加木屋町南鹿持18番地  
(72)発明者 野田 俊治  
岐阜県多治見市脇之島町4丁目26-11  
(72)発明者 岡部 道生  
愛知県知多市旭桃台13/番地  
(74)代理人 100093779  
弁理士 服部 雅紀  
Fターム(参考) 4K042 AA25 BA03 CA02 CA03 CA05  
CA07 CA08 CA11 CA12 CA13  
CA14 DA05

(54)【発明の名称】 耐熱ボルト

(57)【要約】

【課題】 700℃以上の温度での使用に耐え、かつ、長時間使用後も強度低下が少なく、特にリラクゼーション特性が優れた耐熱ボルトを提供する。

【解決手段】 質量%で、C:0.005~0.20%、Si:2%以下、Mn:2%以下、Ni:20~35%、Cr:10~20%、Nb+Ta:0.2~2.0%、Ti:1.0~3.0%未満、Al:1.0~2.0%、Cu:0.1~5.0%、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、Ti/Alの原子比が0.6~1.2である耐熱合金に固溶化処理を施したのち、加工率20%以上の冷間加工を行って成形後、時効処理を施すことを特徴とする。さらにB、Zr、Mg、Ca、W、Mo、V、REMを含有することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%で、

C : 0.005~0.20%、

Si : 2%以下、

Mn : 2%以下、

Ni : 20~35%、

Cr : 10~20%、

Nb+Ta : 0.2~2.0%、

Ti : 1.0~3.0%未満、

Al : 1.0~2.0%、

Cu : 0.1~5.0%、

残部Feおよび不可避的不純物からなり、Ti/Alの原子比が0.6~1.2である耐熱合金に固溶化処理を施したのち、加工率20%以上の冷間加工を行って成形後、時効処理を施すことを特徴とする耐熱ボルト。

【請求項2】 上記化学成分に加えて、さらに、

B : 0.001~0.050%、

Zr : 0.001~0.50%

のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の耐熱ボルト。

【請求項3】 上記化学成分に加えて、さらに、

Mg : 0.001~0.05%、

Ca : 0.001~0.05%

のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1または請求項2のいずれか一項に記載の耐熱ボルト。

【請求項4】 上記化学成分に加えて、さらに、

W : 0.1~3.0%、

Mo : 0.1~3.0%、

V : 0.01~1.0%

を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれか一項に記載の耐熱ボルト。

【請求項5】 上記化学成分に加えて、さらに、

REM : 0.001~0.05%

を含有することを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の耐熱ボルト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種内燃機関、ガスタービン、熱交換器、加熱炉等に用いられる耐熱性を要するボルトに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、各種の熱機関、例えば、自動車エンジン、蒸気タービン、および加熱炉などの高温装置の高出力化、高効率化のために、燃焼温度、排気ガス温度、蒸気温度が上昇する傾向が一層高まっている。前記各種の高温機器・装置、およびその部品用の材料としては、従来、700℃までの温度での使用に対して、経済的な $\gamma'$ 析出型鉄基超耐熱合金であるJIS SUH660が多く使用されてきたが、700℃を超える使用環

境においてはSUH660では強度不足となり、高価なNi基超合金を使用することになり大幅なコスト上昇を招く。

【0003】そこで、700℃を超える温度での使用に耐える鉄基超耐熱合金として、例えば、特開平6-108206号公報、特開平7-238349号公報、特開平11-106871号公報等に表示されるSUH660を改良した $\gamma'$ 析出型合金が種々開発されている。

【0004】一般に高温で使用される耐熱ボルトは、使用温度における強度、耐酸化性などが優れていることが要求されるが、なかでも高温で長時間使用するとき、材料のリラクゼーションによって生じるボルトの締結力の低下が少ないことが望ましい。

【0005】ところで、ボルトの製造方法としては、寸法精度に優れ、外観・形状も良好であり、生産性も優れた冷間鍛造、冷間圧造などの冷間加工法が多く用いられる。SUH660のような $\gamma'$ 析出型合金で製造されたボルトは、成形加工時の冷間加工ひずみが多く残存すると、高温で長時間使用したとき、合金の組織中に $\eta$ 相が析出して強度が低下し大きなリラクゼーションを生じるという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑みてなされたもので、SUH660で成形したボルトよりも耐熱性が優れ、700℃以上の温度での使用に耐え、かつ、長時間使用後でも強度低下が少なく、特にリラクゼーション特性が優れた耐熱ボルトを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、適切な化学成分の配合と加工方法との組み合わせを最適化することによれば、 $\gamma'$ 析出型合金に強い冷間加工を加えても、その後の高温・高応力下における $\eta$ 相の析出を抑制することができ、リラクゼーション特性の優れた耐熱ボルトが得られるという知見に基づいてなされたものである。

【0008】すなわち、本発明の耐熱ボルトは、(1) 質量%で、

C : 0.005~0.20%、

Si : 2%以下、

Mn : 2%以下、

Ni : 20~35%、

Cr : 10~20%、

Nb+Ta : 0.2~2.0%、

Ti : 1.0~3.0%未満、

Al : 1.0~2.0%、

Cu : 0.1~5.0%、

残部Feおよび不可避的不純物からなり、Ti/Alの原子比が0.6~1.2である耐熱合金に固溶化処理を施したのち、加工率20%以上の冷間加工を行って成形後、時効処理を施すことを特徴とする。

【0009】(2) 上記化学成分に加えて、さらに  
B : 0.001~0.050%、  
Zr : 0.001~0.50%  
のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする。

【0010】(3) 上記(1)および(2)のいずれか1項に記載する化学成分に加えて、さらに  
Mg : 0.001~0.05%、  
Ca : 0.001~0.05%  
のいずれか1種または2種以上を含有することを特徴とする。

【0011】(4) 上記(1)~(3)のいずれか1項に記載する化学成分に加えて、さらにW : 0.1~3.0%、  
Mo : 0.1~3.0%、  
V : 0.01~1.0%  
を含有することを特徴とする。

【0012】(5) 上記(1)~(4)のいずれか1項に記載する化学成分に加えて、さらに  
REM : 0.001~0.05%  
を含有することを特徴とする。

【0013】  
【発明の実施の形態】本発明の耐熱ボルトにおいて該ボルトを構成する合金の化学成分範囲を限定する理由を述べる。

【0014】C : 0.005~0.20%  
Cは、CrおよびTiと結合して炭化物を形成することにより母材の高温強度を高めるのに有効な元素であって、このためには0.005%以上を含有する必要がある。しかし過剰に含有すると炭化物の生成量が多くなりすぎ、耐食性を劣化し、また合金の靱性を低下するのでC含有率の上限は0.20%とする。

【0015】Si : 2%以下  
Siは、合金の溶解精練時に脱酸剤として有用であり、適量の存在は合金の耐酸化性を高めるので必要に応じて含有させることができる。しかし多量に含有すると合金の靱性を劣化し、加工性を損なうので、含有率の上限を2%とする。

【0016】Mn : 2%以下  
Mnは、Siと同様に脱酸剤として有用であり、必要に応じて含有させることができる。しかし多量に含有すると合金の加工性および耐酸化性を損なうだけでなく、 $\eta$ 相(Ni<sub>3</sub>Ti)の析出を助長して合金の靱性を害するので、含有率の上限を2%とする。

【0017】Ni : 20~35%  
Niは、合金の素地であるオーステナイトを形成する元素であって、合金の耐熱性および耐食性を向上し、また強化相である $\gamma'$ 相 : Ni<sub>3</sub>(Al、Ti、Nb、Ta)を形成して高温強度を確保するために重要な元素である。含有率20%未満ではオーステナイトを安定化す

ることができず、合金の高温強度が低下するので、含有率の下限を20%とする。35%を超えてNiを含有するとコストが高くなるばかりでなく、合金の加工性が損なわれるので含有率の上限を35%とする。

【0018】Cr : 10~20%  
Crは、合金の高温酸化および腐食に対する抵抗性を確保するために必須の元素であって、そのためには10%以上を含有する必要がある。しかしNi含有率が20~35%の合金において、20%を超えてCrを含有すると $\sigma$ 相が析出して合金の靱性が低下するとともに高温強度が低下するので、Cr含有率の上限を20%とする。

【0019】Nb+Ta : 0.2~2.0%  
NbおよびTiは、いずれも $\gamma'$ 形成元素であり、 $\gamma'$ の強度をより一層高める効果がある。この効果を得るためには、これらの元素を単独または併せて0.2%以上を含有する必要がある。しかし過剰に含有するとラーベス相 : Fe<sub>2</sub>(Nb、Ta)が析出して合金の高温強度と靱性を低下するので、Nb+Taの含有率の上限を2.0%とする。

【0020】Ti : 1.0~3.0%未満  
Tiは、Al、Nb、Taと同様にNiと結合して高温強度を向上させるのに有効な $\gamma'$ 相を形成する元素であるが、その含有率が1.0%未満であると $\gamma'$ の固溶温度が低下し、十分な高温強度が得られない。しかし過剰に含有すると合金の加工性が損なわれ、また $\eta$ 相 : Ni<sub>3</sub>Tiが析出しやすくなり、合金の高温強度、靱性を劣化せしめるので含有率を3.0%未満とする。

【0021】Al : 1.0~2.0%  
Alは、Niと結合して $\gamma'$ 相を形成するもっとも重要な元素で、含有量が少なすぎれば $\gamma'$ 相の析出が十分でなく、高温強度を確保できない。そのため含有率の下限を1.0%とする。また、過剰にAlを含有すると合金の加工性が損なわれるので含有率の上限を2.0%とする。

【0022】Cu : 0.1~5.0%  
Cuは、オーステナイト中に固溶して積層欠陥エネルギーを高め、加工硬化を抑制する働きがあり、それによって合金の冷間加工性が向上する。さらにCuは、本発明のボルトを構成する合金の高温における酸化皮膜の密着性を高める作用があり、これが耐高温酸化性をよくするものと考えられる。このような効果を得るためにはCu含有率を0.1%以上とする必要がある。一方、5%を超えてCuを含有しても耐高温酸化性が向上しないばかりでなく、合金の熱間加工性を劣化させるので含有率の上限を5.0%とする。

【0023】B : 0.001~0.050%、Zr : 0.001~0.50%  
BおよびZrは、結晶粒界に偏析して粒界を強化する。これによって合金の熱間加工性が改善され、また高温クリープ強度が向上されるので、本発明のボルトを構成す

る合金に含有させることができる。この効果が得られるのはそれぞれの含有率が0.001%以上である。しかしBは0.050%、Zrは0.50%を超えて含有するとかえって熱間加工性が損なわれるので含有率の上限をそれぞれBは0.050%、Zrは0.50%とする。なお、Bは、 $\eta$ 相の生成を抑制して、合金の高温強度および靱性の低下を防止する効果を有する。

【0024】Mg: 0.001~0.05%、Ca: 0.001~0.05%

MgおよびCaは、いずれも合金の溶製時に脱酸・脱硫作用を有する元素なので本発明のボルトを構成する合金に含有させることができる。この効果が得られるのは、それぞれ含有率が0.001%以上である。MgおよびCaの添加によって合金の清浄度が向上するとともに、結晶粒界に偏析して粒界を強化し、合金の熱間加工性を向上する。しかし過剰に含有するとむしろ熱間加工性を低下せしめるのでそれぞれ含有率の上限を0.05%とする。

【0025】W: 0.1~3.0%、Mo: 0.1~3.0%、V: 0.01~1.0%

W、Mo、Vは、いずれも固溶強化によって合金の高温強度を向上させる元素なので本発明のボルトを構成する合金に含有させることができる。WおよびMoについては3.0%、Vについては1.0%を超えて含有しても高価の増大が望めないばかりでなく、コストが高くなり、かえって加工性が低下するので含有率の上限をそれぞれWおよびMoについては3.0%、Vについては1.0%とする。

【0026】REM: 0.001~0.05%

REMは、高温での使用時に表面に形成される酸化スケールの剥離を抑制し、耐酸化性を向上させるので必要に応じて添加することができる。その効果を発揮するためには0.001%含有する必要がある。しかし過剰に含有すると熱間加工性を低下するので含有率の上限を0.05%とする。

【0027】Ti/Alの原子比: 0.6~1.2

本発明のボルトを構成する合金は、時効処理によってオーステナイト素地中に $\gamma'$ を均一微細に析出することによって時効硬化するのであるが、このときに析出する $\gamma'$ 相の量および $\gamma'$ 相の安定性は、合金に含有されるTiおよびAlの量比(Ti/Al)によって支配される。すなわちTi/Alが原子比で0.6%未満では $\gamma'$ の析出量が不十分で強度が確保できない。しかしTi/Alが原子比で1.2を超えて過大であると、加工

率20%以上の冷間加工後時効処理を施して長時間高温に曝されたときに $\eta$ 相が析出し、強度が低下してしまう。それゆえTi/Alは原子比で0.6を下限とし、1.2を上限とする。

【0028】次に、上記の合金を用いてボルトを製造する方法について述べる。本発明の耐熱ボルトを構成する合金は、例えば、熱間圧延線材あるいは熱間圧延棒材として供給され、固溶化処理後、冷間引抜き加工を施して所要の寸法のボルト素材に加工される。該ボルト素材は、冷間ヘッダー加工、ネジ転造を含む通常の冷間成形ボルトの成形方法によってボルト形状に成形され、ボルト成形品となる。次いで、該ボルト成形品に時効処理を施してボルト製品とする。

【0029】固溶化処理は、合金を均一な固溶体とし、主として、後述の時効処理において有効な時効硬化を生じさせるために行う。1000~1100℃に加熱保持後、水冷または油冷などによる急冷とすることが好ましい。

【0030】本発明の耐熱ボルトでは、前記固溶化処理後ボルト形状に成形するまでの間において、ボルト各部に加える冷間加工率は20%以上とする必要がある。例えば、前記ボルト素材から切り出した棒材の端部にネジ加工を施してボルト形状とするときは、冷間引抜き加工における加工率を20%以上としたボルト素材を用いればよい。次に、ボルト成形品に対して時効処理を行う。時効処理は650~750℃の温度で加熱保持後冷却して行えばよい。

【0031】本発明の耐熱ボルトにおいては、上記冷間加工における加工率を20%以上とすることによって、ボルト素材が加工硬化されるとともに、残留する加工ひずみによる時効の促進効果により高強度のボルトが得られるのである。

【0032】なお、上記ボルトの製造方法において冷間加工あるいは冷間引抜き加工として述べた事項については、合金の再結晶温度以下の温度に昇温して行ういわゆる温間加工も含まれる。

【0033】

【実施例】高周波誘導炉によって表1に示す組成を有する合金を溶製し、それぞれ50kgのインゴットとした。該インゴットを、熱間鍛造し、さらに熱間圧延によって直径10mmの熱間圧延線材とした。

【0034】

【表1】



区分	化学成分 (質量%)											Ti/Al 原子比
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Cu	Nb+Ta	Ti	Al	B	その他	
実施例 1	0.02	0.12	0.16	24.8	15.2	2.1	0.4	2.11	1.47	—	—	0.81
実施例 2	0.02	0.18	0.19	82.5	19.5	2.0	0.5	2.20	1.54	—	—	0.81
実施例 3	0.03	0.20	0.22	26.5	16.0	3.5	0.3	2.47	1.68	0.002	—	—
実施例 4	0.05	0.27	0.33	25.8	14.9	3.2	0.5	2.58	1.89	0.002	Mo:1.4	0.77
実施例 5	0.01	0.16	1.03	21.7	11.8	0.8	0.1	2.64	1.35	0.005	Mo:0.7 W:0.8	1.10
実施例 6	0.03	0.24	0.50	30.1	16.7	4.8	0.6	2.65	1.63	0.001	Zr:0.11	0.92
実施例 7	0.06	0.28	0.49	34.0	18.0	1.9	1.2	1.62	1.48	0.002	V:0.2	0.62
実施例 8	0.05	0.25	0.37	28.4	15.1	2.0	0.8	1.99	1.77	0.003	Mg:0.001 REM:0.01	0.63
実施例 9	0.04	0.58	0.28	24.2	14.4	2.7	0.4	2.23	1.80	0.004	Ca:0.002	0.97
実施例 10	0.03	0.29	0.31	25.9	15.6	1.9	1.5	2.34	1.71	0.001	REM:0.01	0.77
比較例 1	0.05	0.40	1.31	24.8	13.8	—	—	2.05	0.14	0.003	V:0.18 Mo:1.0	8.25
比較例 2	0.05	0.38	0.52	25.3	15.3	0.3	0.6	3.61	0.92	0.008	Mg:0.001	6.35
比較例 3	0.03	0.22	0.36	28.6	12.9	0.3	0.5	2.24	1.43	—	—	0.88
比較例 4	0.03	0.78	0.85	80.8	18.2	0.3	0.8	1.98	1.67	0.005	—	0.66

【0035】冷間引抜き加工によって、前記熱間圧延線材をそれぞれ所要の直径の線材とし、1050℃×0.5hr加熱後油冷の固溶化処理を施して固溶化処理材とした。該固溶化処理材を冷間引抜き加工して直径8mm

のボルト素材を得た。このときの加工率（加工減面率）を表2のボルト成形法の欄に軸加工率として示す。

【0036】

【表2】

区分	ボルト成形法	ボルト軸部硬さ (HRC)	荷重保持率 (%)	ミクロ組織試験結果 ( $\eta$ 相析出)
実施例 1	軸加工率 25%+時効	407	42	認められない
実施例 2	軸加工率 25%+時効	421	51	認められない
実施例 3	軸加工率 25%+時効	427	55	認められない
実施例 4	軸加工率 25%+時効	419	45	認められない
実施例 5	軸加工率 25%+時効	412	43	認められない
実施例 6	軸加工率 25%+時効	430	57	認められない
実施例 7	軸加工率 30%+時効	416	44	認められない
実施例 8	軸加工率 30%+時効	425	55	認められない
実施例 9	軸加工率 25%+時効	414	43	認められない
実施例 10	軸加工率 25%+時効	428	56	認められない
比較例 1	軸加工率 25%+時効	289	18	全面析出
比較例 2	軸加工率 25%+時効	303	20	全面析出
比較例 3	軸加工率 25%+固溶化+時効	344	23	認められない
比較例 4	軸加工率 8%+時効	320	21	認められない

【0037】前記ボルト素材から、冷間押出し加工によってネジ下径を成形し、転造加工によってネジを成形して、一端（A端）に6山、他端（B端）に18山のM8ネジを有し、全長40mm（軸部長さ10mm）のスタッドボルト成形品を作成した。該スタッドボルト成形品に750℃×1hr加熱保持後空冷の時効処理を施してボルト製品とし、各種の試験に供した。

【0038】なお、比較例として、JIS SUH660相当材で作成したスタッドボルト製品（比較例1）、Ti含有率が高く、含有Ti/Al原子比の高い合金で作成したスタッドボルト製品（比較例2）、スタッドボルト成形品とした後さらに固溶化処理を行い、その後時効処理を施して作成したスタッドボルト製品（比較例3）、冷間引抜き加工率を8%としたボルト素材から作成したスタッドボルト製品（比較例4）を準備して各試験に供した。

【0039】硬さ試験

スタッドボルト製品の軸部側面について、ロックウェル硬さ計を用い、Cスケールで硬さを測定した。その結果を、ボルト軸部硬さとして表2に示す。

【0040】リラクゼーション試験

スタッドボルト製品を試験片とし、そのA、B両端をネ

ジ付きチャックに螺合して把持し、軸方向の引張り荷重を負荷してリラクゼーション特性を調べた。このときA端は6山のネジをすべてチャックに螺合し、B端は18山のうち6山を残して12山をチャックに螺合して把持した。

【0041】リラクゼーション試験はつぎのようにして行った。上記のように把持した試験片に室温で50kgfの荷重を負荷後試験温度700℃まで昇温した。試験温度に達してから24hr後に、増加速度0.5mm/minで荷重を増加して荷重2000kgfとした。荷重が2000kgf（これを初期荷重とする）に達したときの試験片の伸びを一定に保持しつつ負荷荷重の経時変化を測定した。50hr後の負荷荷重の値を初期荷重の値で除した商の百分率を荷重保持率として表2に示す。

【0042】ミクロ組織試験

前記リラクゼーション試験を終了した試験片について、組織検出液を10%シュウ酸水溶液とし、倍率5000倍で軸部横断面のミクロ組織を観察し、 $\eta$ 相の析出の有無を調べた。その結果を表2に示す。

【0043】表2の結果から、含有Ti/Al原子比の高い比較例1および比較例2ではミクロ組織試験におい

て $\gamma$ 相が全面に析出していることが認められ、リラクゼーション試験における荷重保持率が低くなっている。また、スタッドボルトの形状に成形した後固溶化処理を行うことにより冷間加工率0%としたものに対して時効処理を施した比較例3、および冷間加工率が低いボルト素材から作成した比較例4はボルト軸部硬さが低く、リラクゼーション試験における荷重保持率も低い。

【0044】これに対して本発明の実施例はいずれも700℃、50hrという高温・長時間後でも金属組織が

安定で $\gamma$ 相の析出がなく、比較例に比べて、ボルト軸部硬さが高く、リラクゼーション荷重保持率も高く、耐熱性に優れていることが判る。

【0045】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、SUH660で成形したボルトよりも耐熱性が優れ、700℃以上の温度での使用に耐え、かつ、長時間使用後でも強度低下が少なく、特にリラクゼーション特性が優れた耐熱ボルトを提供することができる。